

WEST

Generate Collection

Print

JP 10-265539

L11: Entry 6 of 21

File: JPAB

Oct 6, 1998

PUB-NO: JP410265539A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10265539 A
TITLE: WATER-BASED URETHANE RESIN DISPERSION

PUBN-DATE: October 6, 1998

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

TAKANO, MASUMI

WATANABE, NORIBUMI

UNO, MINORU

OTSUKI, TSUKASA

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

TOYO INK MFG CO LTD

APPL-NO: JP09070980

APPL-DATE: March 25, 1997

INT-CL (IPC): C08 G 18/00

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject dispersion having excellent economy without using organic solvent by synthesizing a terminal isocyanate-containing prepolymer from a specific polyol compound and an organic polyisocyanate without using a solvent and subjecting the produced prepolymer to a specific treatment.

SOLUTION: A prepolymer containing terminal isocyanate is synthesized by the addition reaction of (A) a polyol compound having an average molecular weight of 100-4,000 with (B) a polyol compound having carboxyl group and (C) an organic polyisocyanate without using a solvent and the synthesized prepolymer is subjected to a chain-extension reaction with a chain extender without using a solvent or in an OH-containing solvent and neutralized with an alkali. The component B is preferably dimethylolpropionic acid or 2,2-dimethylolbutyric acid. The amount of the chain extender is preferably 0.5-1 mol based on 1 mol of the terminal isocyanate group of the prepolymer. In the case of performing the chain-extension reaction in an OH-containing solvent, isopropyl alcohol is preferably used as the solvent.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

WEST**End of Result Set****Generate Collection****Print**

L2: Entry 1 of 1

File: DWPI

Oct 6, 1998

DERWENT-ACC-NO: 1998-589752
DERWENT-WEEK: 199902
COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Aqueous urethane! resin dispersion - obtained by synthesising prepolymers having terminal isocyanate groups, reacting with chain extenders and neutralising

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

TOYO INK MFG CO LTD

CODE

TOXW

PRIORITY-DATA: 1997JP-0070980 (March 25, 1997)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

JP 10265539 A

October 6, 1998

007

C08G018/00

APPLICATION-DATA:

PUB-NO

APPL-DATE

APPL-NO

DESCRIPTOR

JP 10265539A

March 25, 1997

1997JP-0070980

INT-CL (IPC): C08 G 18/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 10265539A

BASIC-ABSTRACT:

An aq.urethane resin dispersion obtd. by (a) synthesizing prepolymers having terminated isocyanate gps.at the end of the polymer chain from the mixt. consisting polyols with an average molecular weight of 100 - 4,000, (a-2) polyols having carboxylic gp(s)., and (a-3) organic polyisocyanates, (b) reacting the pre polymer with chain-extender(s) in the solvents having OH gp(s). or in no solvent s and (c) neutralizing the reaction mixt. with alkali(s).

USE - The aq.urethane resin dispersion is used as paints, inks, adhesives or coating materials.

ADVANTAGE - The aq.urethane resin dispersion gives a membrane with good adhesivities. The dispersion is obtd. at lower cost.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: AQUEOUS POLYURETHANE RESIN DISPERSE OBTAIN SYNTHESIS PREPOLYMER TERMINAL ISOCYANATE GROUP REACT CHAIN EXTEND NEUTRALISE

DERWENT-CLASS: A25 A81 A82 G02 G03

CPI-CODES: A05-G01A; A07-B04; A10-E; G02-A02H; G02-A04A; G03-B02E4;

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-265539

(43) 公開日 平成10年(1998)10月6日

(51) Int.Cl.⁵

識別記号

F I

C 0 8 G 18/00

C 0 8 G 18/00

C

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-70980

(22) 出願日 平成9年(1997)3月25日

(71) 出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72) 発明者 高野 真主実

東京都中央区京橋2丁目3番13号東洋イン
キ製造株式会社内

(72) 発明者 渡辺 紀文

東京都中央区京橋2丁目3番13号東洋イン
キ製造株式会社内

(72) 発明者 宇野 稔

東京都中央区京橋2丁目3番13号東洋イン
キ製造株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水性ウレタン樹脂分散体

(57) 【要約】

【課題】塗料、インキ、接着剤、コーティング剤に有用であり、かつ通常のウレタン合成溶剤であるケトン系、芳香族系有機溶剤をプレポリマー化反応に使用せず、脱溶剤工程を省略することも可能で、さらにトリエチルアミン等を使用しないため安全性、衛生性に優れた水性ウレタン樹脂分散体を提供すること。

【解決手段】平均分子量100～4,000のポリオール化合物と分子中に少なくとも1個のカルボキシル基を有するポリオール化合物と有機ポリイソシアネートとの付加反応により得られる末端位にイソシアネート基を有するプレポリマーを無溶剤で合成した後、さらに無溶剤あるいは水酸基を有する溶剤下で鎖延長剤により鎖延長反応を行い、次いでアルカリで中和したことを特徴とする水性ウレタン樹脂分散体である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】平均分子量100～4,000のポリオール化合物と分子中に少なくとも1個のカルボキシル基を有するポリオール化合物と有機ポリイソシアネートとの付加反応により得られる末端位にイソシアネート基を有するプレポリマーを無溶剤で合成した後、さらに無溶剤あるいは水酸基を有する溶剤下で鎖延長剤により鎖延長反応を行い、次いでアルカリで中和したことを特徴とする水性ウレタン樹脂分散体。

【請求項2】プレポリマー末端のイソシアネート基に対し、モル比で0.5～1.0の鎖延長剤を用いて鎖延長反応を行うことを特徴とする請求項1記載の水性ウレタン樹脂分散体。

【請求項3】樹脂100gあたり5～90ミリ当量のカルボキシル基を有し、5,000～200,000の平均分子量を有することを特徴とする請求項1ないし2いずれか記載の水性ウレタン樹脂分散体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水性ウレタン樹脂分散体に関するものであり、本発明で得られる水性ウレタン樹脂分散体は、経済性、密着性に優れた塗膜を与え、塗料、インキ、接着剤、コーティング剤の分野に於いて有用であり、幅広く使用することが可能である。

【0002】

【従来の技術】水性ウレタン樹脂は、基材への密着性、耐摩耗性、耐衝撃性、耐溶剤性に優れていることから塗料、インキ、接着剤、各種コーティング剤として紙、プラスチック、フィルム、金属、繊維製品等に幅広く使用され、その製造方法についても種々検討されてきた。たとえば、アセトン、メチルエチルケトン、n-メチルピロリドン、芳香族系有機溶剤等を単独、若しくは混合溶剤中でウレタン樹脂を製造後に水溶化および脱溶剤過程を経てエマルジョン、コロイダルデスパーション、水溶解型等の水性ウレタン樹脂が開発(Progress in Organic Coatings, 9, 281, 1981)されてきた。

【0003】しかしこれら有機溶剤を使用する製造方法では、脱溶剤工程に要する時間、コスト、有機溶剤の再利用、焼却廃棄等の問題が生じ、経済的に問題がある。また経済性を重視して脱溶剤を十分に行わないと成膜性、塗膜物性を損ねるおそれがある。

【0004】有機溶剤を使わない水性ウレタン樹脂の製造方法としてプレポリマーミキシング法があり、この方法ではプレポリマーを水分散する際にトリメチルアミンやトリエチルアミン等の3級アミンを使用する。しかしこれらの3級アミンを用いて合成したウレタン樹脂およびこれを用いた塗料、インキの場合、乾燥塗膜中に残った3級アミンによる臭気が問題となる。臭気の点からはアンモニアが優れているが、前記の方法でアンモニアを

使用するとプレポリマーとアンモニアが反応してしまいポリマー化が不十分となる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】このように、ケトン系、ピロリドン系、芳香族系等の有機溶剤を使用する水性ウレタン樹脂の製造方法においては脱溶剤工程が必須であった。そのため有機溶剤使用による脱溶剤工程に要する時間、コスト等が大きな問題であった。また有機溶剤を使用しないプレポリマーミキシング法ではトリメチルアミンやトリエチルアミン等の3級アミンを使うため臭気に問題があった。このような現状から製造過程において成膜性、塗膜物性を損ねたり等の問題のある従来のウレタン合成溶剤を使用することなく、良好な水性ウレタン樹脂分散体が、塗料、インキ、接着剤に係わる分野において、強く要望されてる。

【0006】本発明は、従来のウレタン樹脂分散体の問題である通常のケトン系、ピロリドン系、芳香族系等の有機溶剤を使用することなく、経済性に優れた水性ウレタン樹脂分散体を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】第一の発明は、平均分子量100～4,000のポリオール化合物と分子中に少なくとも1個のカルボキシル基を有するポリオール化合物と有機ポリイソシアネートとの付加反応により得られる末端位にイソシアネート基を有するプレポリマーを無溶剤で合成した後、さらに無溶剤あるいは水酸基を有する溶剤下で鎖延長剤により鎖延長反応を行い、次いでアルカリで中和したことを特徴とする水性ウレタン樹脂分散体である。第二の発明は、プレポリマー末端のイソシアネート基に対し、モル比で0.5～1.0の鎖延長剤を用いて鎖延長反応を行うことを特徴とする第一発明の水性ウレタン樹脂分散体である。

【0008】第三の発明は、樹脂100gあたり5～90ミリ当量のカルボキシル基を有し、5,000～200,000の平均分子量を有することを特徴とする第一発明ないし第二発明いずれか記載の水性ウレタン樹脂分散体である。

【0009】

【発明の実施の形態】以下本発明を詳しく説明する。まずウレタンプレポリマーを合成するために用いられるポリオールとしては、平均分子量100～4,000のポリオール化合物が望ましい。例えば、平均分子量100～4,000のポリオール化合物のうち低分子量ポリオールとしては、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ネオペンチルグリコール等の2価のアルコール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソリビトール等の3価のアルコールが挙げられる。

【0010】より高分子量のポリオールとしては、ポリ

エーテルポリオール、ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、エポキシポリオール等がある。ポリエーテルポリオールとしてはポリエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリ(エチレン/アロピレン)グリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリエステルポリオールとしては、ジオール、二塩基酸の重縮合物からなるポリエステル、ジオールとしては、前記のエチレングリコール、ジエチレングリコールの他、ジプロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、二塩基酸としてはアジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸、イソフタル酸、テレフタル酸が挙げられる。その他、ポリカプロラクトン、ポリβ-メチル-δ-バレロラクトン等のラクトン系開環重合体ポリオール、ポリカーボネイトジオール等がある。アクリルポリオールとしては、水酸基を有するモノマーの共重合体が挙げられる。水酸基含有モノマーとしては、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ジヒドロキシアクリレート等、エポキシポリオールとしては、アミン変性エポキシ樹脂等がある。

【0011】その他、ポリブタジエンジオール、ひまし油等が挙げられる。

【0012】これらポリオール類は単独、あるいは併用で使用することができる。被塗装物への密着性、塗装性、あるいは塗膜物性等のバランスを取るためには、一般に化学構造の異なる2種類以上を併用したり、それらの分子量を適宜選択する必要がある。分子量が100以下のポリオールを用いて樹脂を合成すると、樹脂中に大量に存在するウレタン結合から生じる水素結合のため高粘度となり攪拌が困難になる。また分子量が4,000以上のポリオールを用いると、溶解に高温を要しれる。

【0013】また、分子中に少なくとも1個のカルボキシル基を有するポリオール化合物としては、ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロール酢酸、2, 2-ジメチロール酪酸、2, 2-ジメチロールペンタン酸、ジヒドロキシプロピオン酸等のジメチロールアルカン酸、ジヒドロキシコハク酸、ジヒドロキシ安息香酸等を用いる。特に、反応性、溶解性点からはジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロール酪酸が好ましい。これらのポリオール化合物の使用量は安定な水性ウレタン樹脂を得る上で重要であり、樹脂100gあたり5~90ミリ当量のカルボキシル基をもつことが必要である。5ミリ当量以下では安定な水性分散体が得られず、また90ミリ当量以上では上記と同様にウレタン結合の増大により樹脂中の水素結合が増大して高粘度となり、攪拌が困難となる。

【0014】有機ポリイソシアネートとしては、芳香族、脂肪族、脂環式のジイソシアネートがある。例えば、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリ

レンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1, 4-シクロヘキシレンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ビフェニレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、1, 5-テトラヒドロナフタレンジイソシアネート等を単独、または混合で使用できる。

【0015】イソシアネートと水酸基の反応に用いられる触媒としては、ジブチルすずジラウレート、オクトエ酸すず、ジブチルすずジ(2-エチルヘキソエート)、2-エチルヘキソエート鉛、チタン酸2-エチルヘキシル、2-エチルヘキソエート鉄、2-エチルヘキソエートコバルト、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸コバルト、テトラ-n-ブチルすず、塩化第一すず、塩化第二すず、塩化鉄が挙げられる。

【0016】NCO末端ウレタンプレポリマーの鎖延長剤としては低分子量ポリオールまたは、低分子量のポリアミンがある。ポリアミンを用いると樹脂中にウレタ結合が導入されポリウレタン-ウレタ樹脂が得られる。3官能以上のポリオール、ポリアミンは架橋剤としても働く。ポリアミンを用いる鎖延長反応は、アミンとイソシアネートの反応性が高いことから50℃以下が好ましい。

【0017】鎖延長用のポリオールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ヒドロキノンジエチロールエーテル、が挙げられる。ポリアミンとしては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、トリエチレントトラミン、イソホロンジアミン、ピペラジン、ジフェニルジアミン等の脂肪族、脂環式、芳香族系ジアミン、トリアミンがある。これらの使用に際して、単官能のモノアミン、またはモノオールを併用すれば鎖延長反応の停止による分子量の調整も可能である。これらの鎖延長剤の使用により、先に合成した末端イソシアネート基のプレポリマーを鎖延長してポリウレタン樹脂を得る。このときプレポリマー末端のイソシアネート基に対してモル比で0.5~1.0未満の鎖延長剤を用いる。0.5以下では実質的な鎖延長が望めず、1.0以上では鎖延長時の増粘により攪拌が困難となる。

【0018】これらのポリオール化合物、有機ポリイソシアネート、鎖延長剤を用いると無溶剤でウレタン樹脂

を合成することが出来る。またこれらのポリオール化合物、有機ジイソシアネート、鎖延長剤を用いると粘度が高くなり攪拌が困難になる場合があるが、この場合は以下に示す溶剤を少量用いることで鎖延長反応における粘度の増加を抑えることができる。またこれらの有機溶剤を用いることにより次行程における水分散性を容易にする。使用する溶剤としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、エチレングリコールモノイソブチルエーテル、エチレングリコールモノ-*n*-ヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-*n*-ヘキシルエーテル、2, 2, 4-トリメチルペンタンジオール-1, 3, -モノイソブチレート等を単独、或いは混合で用いる。これら有機溶剤から目的とする塗料、インキ、接着剤、コーティング等に適した成膜、塗工助剤として適宜選択することにより、水分散化に伴う脱溶剤過程を省略する事が可能である。

【0019】これら有機溶剤の中では増粘、副反応の抑制、あるいは成膜、塗工助剤としての機能からはイソプロピルアルコールを含有する有機溶剤が望ましい。これらの有機溶剤をウレタンプレポリマー溶液に添加する方法は、イソシアネートと水酸基の反応を極力抑えるため、60℃以下、好ましくは50℃以下で行うのが良い。添加時期は、鎖延長前、あるいは鎖延長中が好ましい。前者においては、直ちに鎖延長を行う必要がある。

【0020】上記の鎖延長反応によって得られたポリウレタンの水性化にはアンモニア水を用いる。本発明の水性ウレタン樹脂分散体を食品関連の用途に得る場合、アンモニアを中和剤として用いることは臭気や衛生性の点から優れている。添加するアンモニアは、ポリマー中のカルボキシル基を中和してウレタン樹脂を水分散化するために必要な量、および鎖延長後に残存するポリマー末端のイソシアネート基に対して当量を用いる。これによってウレタン樹脂の水分散化と同時にポリマー末端のイソシアネート基の反応を停止させる。ウレタンの樹脂固形分は70重量%以下の範囲内が好ましい。70重量%よりも大きいと高粘度のため攪拌が困難となる。

【0021】ウレタン樹脂を水分散化する方法としては、通常の攪拌機による水分散化も可能であるが、より安定に水分散化するためにはホモミキサー、ホモジナイザー、マイクロフルイタイザー（みずほ工業社製）による高剪断力下による強制分散が好ましい。

【0022】上記の方法で得られた本発明である水性ウ

レタン樹脂分散体は、水性の塗料、インキ、接着剤、コーティング剤のビヒクル、バインダー樹脂とし適用ができる。

【0023】

【実施例】以下に実施例をもって本発明を詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、以下の実施例において、特に断らない限り「部」は重量部を意味する。

【0024】実施例1

10 還流冷却管、滴下漏斗、ガス導入管、攪拌装置、温度計を備えた4ツ口の1000mlフラスコを乾燥窒素で置換し数平均分子量約2,000（水酸基価56）のポリテトラメチレングリコール186.4部、ジメチロールプロピオン酸17.9部を仕込み、60℃まで昇温した。攪拌下、ジフェニルメタンジイソシアネート85.1部、ジブチル錫ジラウレート0.01部を加え80℃まで昇温し、6時間反応させウレタンプレポリマーを得た。実測NCO%=3.25%、数平均分子量9,200であった。

20 【0025】該ウレタンプレポリマーを40℃まで冷却し、攪拌下、ヘキサメチレンジアミン10.5部と蒸留水200部からなる溶液を30分かけて滴下し、その後1時間反応を続行した。こうして得られたウレタン樹脂は、分子量約26,000であった。この組成物に25%アンモニア水10.3部、蒸留水489.7部を加え、水性ウレタン樹脂分散体を得た。

【0026】実施例2

30 還流冷却管、滴下漏斗、ガス導入管、攪拌装置、温度計を備えた4ツ口の1000mlフラスコを乾燥窒素で置換し、数平均分子量約1,000（水酸基価110）のポリプロピレングリコール143.6部、ジメチロールプロピオン酸21.5部を仕込み、60℃まで昇温した。攪拌下、ジフェニルメタンジイソシアネート113.1部、ジブチル錫ジラウレート0.01部を加え80℃まで昇温し、6時間反応させウレタンプレポリマーを得た。実測NCO%=4.35%、数平均分子量4,400であった。

40 【0027】該ウレタンプレポリマーを40℃まで冷却し、攪拌下、イソホロンジアミン21.8部と蒸留水200部からなる溶液を30分かけて滴下し、その後1時間反応を続行した。こうして得られたウレタン樹脂は分子量約28,000であった。この組成物に25%アンモニア水12.2部、蒸留水487.8部を加え、水性ウレタン樹脂分散体を得た。

【0028】実施例3

50 還流冷却管、滴下漏斗、ガス導入管、攪拌装置、温度計を備えた4ツ口の1000mlフラスコを乾燥窒素で置換し数平均分子量約4,000（水酸基価28）のポリプロピレングリコール163.4部、ジメチロールプロピオン酸20.8部を仕込み、60℃まで昇温した。攪

拌下、ジフェニルメタンジイソシアネート98.0部、ジブチル錫ジラウレート0.01部を加え80℃まで昇温し、4時間反応させウレタンプレポリマーを得た。実測NCO%=5.78%、数平均分子量10000であった。

【0029】該ウレタンプレポリマーを50℃まで冷却し、イソプロピルアルコール100部を加えた。攪拌下、ヘキサメチレンジアミン14.8部と蒸留水100部からなる溶液を30分かけて滴下し、その後1時間反応を続行した。こうして得られたウレタン樹脂は分子量約42,000であった。この組成物に25%アンモニア水13.6部、蒸留水486.4部を加え、水性ウレタン樹脂分散体を得た。

【0030】実施例4

還流冷却管、滴下漏斗、ガス導入管、攪拌装置、温度計を備えた4ツ口の1000mlフラスコを乾燥窒素で置換し数平均分子量約2,000(水酸基価56)のポリエチレングリコール160.0部、ジメチロールアロピオン酸17.9部を仕込み、60℃まで昇温した。攪拌下、イソホロンジイソシアネート94.8部、ジブチル錫ジラウレート0.05部を加え80℃まで昇温し、6時間反応させウレタンプレポリマーを得た。実測NCO%=3.42%、数平均分子量5,100であった。

【0031】該ウレタンプレポリマーを40℃まで冷却した後に、イソプロピルアルコール100部を加えた後、イソホロンジアミン25.4部、蒸留水100部からなる溶液を30分かけて滴下し、その後1時間反応を続行した。こうして得られたウレタン樹脂は分子量約30,000であった。この組成物に25%アンモニア水11.5部、蒸留水488.5部を加え、水性ウレタン樹脂分散体を得た。

【0032】実施例5

還流冷却管、滴下漏斗、ガス導入管、攪拌装置、温度計を備えた4ツ口の1000mlフラスコを乾燥窒素で置換し、数平均分子量約2,000(水酸基価56)のポリプロピレングリコール150.1部、ジメチロールアロピオン酸19.4部を仕込み、60℃まで昇温した。攪拌下、ジフェニルメタンジイソシアネート110.1部、ジブチル錫ジラウレート0.01部を加え80℃まで昇温し、6時間反応させウレタンプレポリマーを得た。実測NCO%=6.50%、数平均分子量4,600であった。

【0033】該ウレタンプレポリマーを40℃まで冷却し、攪拌下、ヘキサメチレンジアミン16.8部とイソプロピルアルコール100部、蒸留水100部からなる溶液を30分かけて滴下し、その後1時間反応を続行した。こうして得られたウレタン樹脂は分子量約29,000であった。この組成物に25%アンモニア水12.3部、蒸留水487.7部を加え、水性ウレタン樹脂分散体を得た。

【0034】比較例1

還流冷却管、滴下漏斗、ガス導入管、攪拌装置、温度計を備えた4ツ口の1000mlフラスコを乾燥窒素で置換し、数平均分子量約2,000(水酸基価56)のポリテトラメチレングリコール184.0、ジメチロールアロピオン酸20.0部を仕込み、60℃まで昇温した。攪拌下、イソホロンジイソシアネート80.5部、ジブチル錫ジラウレート0.05部を加え80℃まで昇温し、6時間反応させウレタンプレポリマー溶液を得た。実測NCO%=3.50%、数平均分子量9,600であった。

【0035】該ウレタンプレポリマー溶液を40℃まで冷却し、ヘキサメチレンジアミン15.4部と蒸留水200部からなる溶液を30分かけて滴下し、その後1時間反応を続行した。こうして得られたポリウレタンは分子量約32,000であった。この組成物に25%アンモニア水20.6部、蒸留水479.4部を加え水分ウレタン樹脂分散体を得た。

【0036】比較例2

還流冷却管、滴下漏斗、ガス導入管、攪拌装置、温度計を備えた4ツ口の1000mlフラスコを乾燥窒素で置換し、N-メチルピロリドン100部、数平均分子量約6,000(水酸基価18)のポリテトラメチレングリコール209.0部、ジメチロールアロピオン酸17.9部を仕込み、60℃まで昇温した。攪拌下、ジフェニルメタンジイソシアネート63.0部、ジブチル錫ジラウレート0.05部を加え80℃まで昇温し、6時間反応させウレタンプレポリマーを得た。実測NCO%=1.80%、数平均分子量は約19,000であった。

【0037】該ウレタンプレポリマーを50℃まで冷却し、イソホロンジアミン100部と蒸留水100部からなる溶液を30分かけて滴下し、その後1時間反応を続行した。この組成物に25%アンモニア水12.8部、蒸留水487.2部を加え水性ウレタン樹脂分散体を得た。

【0038】比較例3

還流冷却管、滴下漏斗、ガス導入管、攪拌装置、温度計を備えた4ツ口の1000mlフラスコを乾燥窒素で置換し、メチルエチルケトン300部、数平均分子量約2,000(水酸基価56)のポリテトラメチレングリコール185.2部、ジメチロールアロピオン酸18.0部を仕込み、60℃まで昇温した。攪拌下、イソホロンジイソシアネート75.5部、ジブチル錫ジラウレート0.1部を加え80℃まで昇温し、4時間反応させウレタンプレポリマー溶液を得た。実測NCO%=1.62%、数平均分子量10,000であった。

【0039】該ウレタンプレポリマー溶液を40℃まで冷却し、イソホロンジイソシアネート21.5部アセトン200部からなる溶液を30分かけて滴下し、その後1時間反応を続行した。こうして得られたポリウレタン

は分子量約26,000であった。この組成物に25%アンモニア水18.4部、蒸留水700部を加えた後、脱溶剤を行いポリウレタンの水分散体を得た。

【0040】比較例4

還流冷却管、滴下漏斗、ガス導入管、攪拌装置、温度計を備えた4ツ口の1000mlフラスコを乾燥窒素で置換し、数平均分子量約2,000(水酸基価56)のポリプロピレングリコール179.3部、ジメチロールプロピオン酸17.4部を仕込み、60℃まで昇温した。攪拌下、ジフェニルメタンジイソシアネート82.2部、ジブチル錫ジラウレート0.05部を加え80℃まで昇温し、6時間反応させウレタンプレポリマーを得た。実測NCO%=3.20%、数平均分子量8,000であった。

【0041】プレポリマーを60℃まで冷却し、トリエチルアミン13.1部と蒸留水300部からなる溶液を添加して中和・水溶化した。この後アジピン酸ジヒドラジド21.2部、蒸留水386.9部からなる溶液を30分かけて滴下した。更に、鎖延長反応を1時間続行しポリウレタンの水分散体を得た。こうして得られたポリウレタンは分子量約33,000であった。

【0042】実施例1〜5及び比較例1〜2で得た水性ウレタン樹脂分散体、及び従来の方法で合成した水性ウレタン樹脂(比較例3〜4)の評価方法を以下に示す。結果は表1に示す。

a) 脱溶剤工程

- 脱溶剤工程がない
- × 脱溶剤工程がある

b) 水分散性

- ◎ 水分散性が非常に良い
- 水分散性が良い
- △ 水分散性が少し悪い
- × 水分散性が悪い

【0043】c) PETへの密着性

PETフィルム上に該水性ウレタン樹脂及び従来の方法

で合成した水性ウレタン樹脂を2.5MILのアプリーターにて塗工した。60℃にて成膜後、室温に戻しテープ剥離試験によりその密着性を調べた。

- ◎ 全く剥離しない
- 殆ど剥離しない
- △ 少し剥離する
- × かなり剥離する

【0044】d) 官能臭気試験

PETフィルム上に該水性ウレタン樹脂及び従来の方法で合成した水性ウレタン樹脂分散体を2.5MILのアプリーターにて塗工し、それぞれの一定量(0.2m²)を細かく裁断して臭気瓶に入れて密栓し、40℃の乾燥機中で30分間加温し、臭気の有無を判定した。

- ◎ 臭気が無い
- 臭気が少しある
- △ 臭気がある
- × 臭気がかなりある

【0045】e) 顔料分散性

該水性ウレタン樹脂及び従来の方法で合成した水性ウレタン樹脂を用いて、下記の組成で定法により水性印刷インキを作成した。

水性ウレタン樹脂分散体

フタロシアニン系青色顔料 18 部
(東洋インキ製造(株)製 リオノールブルーKLH)
水 6.9部
イソプロピルアルコール 5 部
シリコン系消泡剤 0.1部
(トーレ・シリコン(株) トーレシリコンSC5540)

- ◎ 顔料分散性が非常に良い
- 顔料分散性が良い
- △ 顔料分散性が悪い
- × 顔料分散性が非常に悪い

【0046】

【表1】

試料	脱溶剤 工程	水分散性	PET 接着性	官能臭 気試験	顔料分 散性
実施例1	○	◎	◎	○	◎
実施例2	○	◎	◎	○	◎
実施例3	○	◎	◎	○	○
実施例4	○	◎	◎	○	◎
実施例5	○	◎	◎	○	◎
比較例1	○	×	×	○	×
比較例2	○	×	×	△	×
比較例3	×	◎	◎	○	◎
比較例4	×	○	◎	×	◎

【0047】

【発明の効果】通常のウレタン合成溶媒をプレポリマー
 化反応に使用することなく、また必要に応じて脱溶剤工
 程を省くことも可能なことから、コスト的に優れたもの
 である。また、この様にして得た水性ウレタン樹脂分散*

*体は、トリエチルアミン等による臭気、衛生性による問
 題もないため食品関連の樹脂、塗料、インキ等に用いる
 のに最適であり、本発明により実用性の極めて高い水性
 ウレタン樹脂分散体を提供することが可能となった。

フロントページの続き

(72)発明者 大槻 司

東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋イン
 キ製造株式会社内